

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d

A 01 n, 9/36

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 p, 10/01
45 I, 9/36

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1911 329

Aktenzeichen: P 19 11 329.2

Anmeldetag: 6. März 1969

Offenlegungstag: 26. November 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: 1,3,5,2-Thiadiazaphosphorin-2-thione

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt: Schmidpeter, Dipl.-Chem. Dr. Alfred;
Schindler, Dipl.-Chem. Dr. Norbert; 8000 München

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

DT 1911329

LEVERKUSEN - Bayerwerk

5. März 1969

1,3,5,2-Thiadiazaphosphorin-2-thione

Gegenstand der Erfindung sind neue 1,3,5,2-Thiadiazaphosphorin-2-thione sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Cycloaddition von Cyanamiden mit substituierten Perthiophosphonsäureanhydriden.

Es wurde gefunden, daß man neue cyclische phosphorhaltige Verbindungen erhält, wenn man Cyanamide der Formel

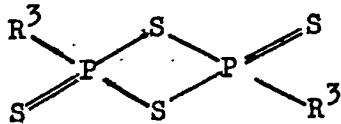


wobei X für den Rest $N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ steht und wobei

R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Reste wie einen gegebenenfalls substituierten Aryl, Aralkyl- oder aliphatischen Rest bedeuten, und wobei

R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom auch Bestandteil eines heterocyclischen Ringsystems sein können,

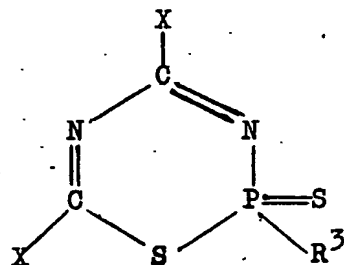
mit einer Verbindung der Formel



R³ worin für einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Alkyl- oder aliphatischen Rest sowie für einen Arylthio- oder Alkylthioest stehen kann,

im Temperaturbereich von etwa 0 - etwa 180°C umgesetzt.

Die dabei erhaltenen neuen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



wobei R^3 und X die vorerwähnte Bedeutung besitzen.

Als gegebenenfalls substituierte Arylreste (R^1 , R^2) sind vorzugsweise der Phenyl- und Naphthylrest zu verstehen, wobei als Substituenten vorzugsweise niedere Alkyl-, Alkoxy- und S-Alkyl-Gruppen sowie Halogene (vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom) in Betracht kommen.

Als gegebenenfalls substituierte Aralkylreste sind solche mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Teil und vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl als aromatischer Rest zu verstehen. Die aromatischen Reste können in gleicher Weise wie für den Arylrest angegeben substituiert sein, darüber hinaus aber auch noch bis zu 2 Nitrogruppen enthalten.

Gegebenenfalls substituierte aliphatische Reste sind geradkettige und gegebenenfalls verzweigte Alkylreste mit 1 - 18, vorzugsweise 1 - 6 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls auch eine Doppelbindung enthalten können.

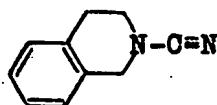
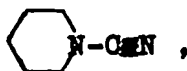
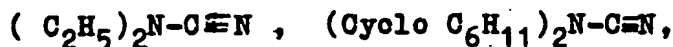
Als Substituenten der Alkylreste kommen niedere Alkoxygruppen sowie Aminogruppen (einschließlich Mono- und Dialkylaminogruppen) mit niederen Alkylresten in Betracht, wobei diese Substituenten vom S-O-Atom an gerechnet vorhanden sein können.

Selbstverständlich sind als aliphatische Reste auch cycloaliphatische mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, wobei dieses gegebenenfalls in gleicher Weise substituiert sein können. Für den Fall, daß die Reste R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom ein heterocyclisches Ringsystem bilden, so sind darunter bevorzugt 5-, 6- oder 7-gliedrige zu verstehen, die als weiteres Heteroatom gegebenenfalls noch Sauerstoff, Schwefel oder ein durch eine niedere Alkylgruppe substituiertes Stickstoffatom enthalten können. Bevorzugte heterocyclische Verbindungen mit zusätzlichen Heteroatomen sind solche mit 6 Ringgliedern.

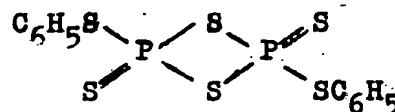
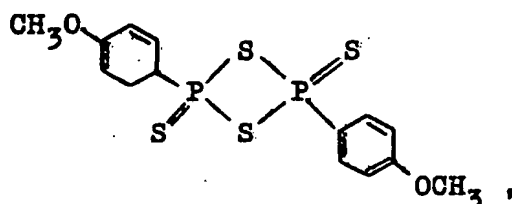
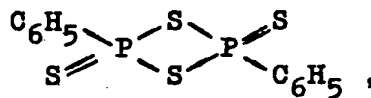
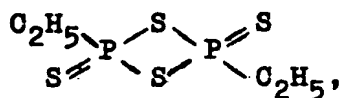
Die für R^3 angegebene Bedeutung kann im allgemeinen den gleichen Umfang besitzen wie für die Reste R^1 und R^2 angegeben. Als gegebenenfalls substituierte Arylreste (R^3) sind solche mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Phenyl- oder Naphthylrest zu verstehen. Als Substituenten kommen gegebenenfalls niedere Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxy- und Dialkylaminogruppen sowie gegebenenfalls substituierte Phenoxy- und Phenylthioester in Betracht, wobei letztere gegebenenfalls durch niederes Alkyl-, Alkoxy- sowie Halogen (vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom) und NO_2 substituiert sein können. Wenn R^3 für eine Alkylthio- oder Arylthiogruppe steht, so kann der organische Rest darin den gleichen Bedeutungsumfang haben wie R^3 ; der Thioarylrest kann ausserdem durch Halogen und NO_2 substituiert sein.

Die für das Verfahren Verwendung findenden substituierten Perthiophosphonsäureanhydride sind bekannt bzw. können nach bekannten Verfahren erhalten werden (siehe Deutsche Auslegeschrift 1.099.535 und 1.131.670).

Als für das Verfahren bevorzugt Verwendung findende Cyanamide seien beispielsweise genannt:



Als bevorzugte Derivate des Perthiophosphonsäureanhydrids seien beispielsweise genannt:



Im allgemeinen werden pro Mol Dithiophosphonsäureanhydrid-Derivat mindestens 4 Mol an Cyanamidverbindung verwendet. Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, einen Überschuß derselben als Reaktionsmedium zu verwenden. Im allgemeinen geht man so vor, daß die beiden Komponenten bei Raumtemperatur zusammengegeben werden und die Umsetzung durch nachträgliches Erhitzen zu Ende geführt wird. Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 0 - etwa 180° C, vorzugsweise etwa 40 - etwa 120° C. Gegebenenfalls kann es auch zweckmäßig sein, in Anwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels wie z.B. Benzol, Toluol, Dioxan und Tetrahydrofuran zu arbeiten. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgt in üblicher Weise. Die neuen Verbindungen sind gegen Wasser und Basen beständig, kristallisieren gut und lösen sich auch in nicht- oder wenig polaren Lösungsmitteln. Sie können zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln dienen aber auch direkt als Kunststoffhilfsprodukte Verwendung finden.

Le A 12 064

- 4 -

009848/1885

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Temperaturangaben auf °C.

Beispiel 1:

2-Äthyl-3,5-bis(diäthylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

1 Mol Äthyl-perthiophosphonsäureanhydrid wird mit mindestens 4 Mol Diäthylcyanamid versetzt und geht dabei stark exotherm in Lösung. Anschließend wird die Lösung einige Minuten auf 100 - 130° erhitzt und erstarrt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Das Produkt wird abgesaugt und aus wenig Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute an analysenreiner Verbindung: 64% der Theorie; Fp: 121 - 123°.

Berechnet:	C 44.97%	H 7.86%	N 17.48%
Gefunden :	C 45.50%	H 7.87%	N 17.19%

Molgewicht : Gefunden: 309 (Benzol) Berechnet: 320.5.

Beispiel 2:

2-p-Anisidyl-3,5-dipiperidino-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

p-Anisidyl-perthiophosphonsäureanhydrid und N-Cyanpiperidin werden im Molverhältnis 1 : 4 wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute an analysenreiner Verbindung 56%; Fp.: 108 - 111°.

Berechnet:	C 54.00%	H 6.44%	N 13.25%
Gefunden :	C 54.49%	H 6.26%	N 12.95%

Beispiel 3:

2-Äthyl-3,5-bis(dicyclohexylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

1 Mol Äthyl-perthiophosphonsäureanhydrid wird mit 4 Mol Dicyclohexylcyanamid in Dioxan 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute an analysenreiner Verbindung: 45% der Theorie;

Fp: 184 - 185°.

Berechnet:	C 62.65 %	H 9.20 %	N 10.44%
Gefunden :	C 62.98 %	H 8.97 %	N 9.85%

Analog Beispiel 3 werden erhalten:

2-Phenyl-3,5-bis(dicyclohexylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-p-Anisidyl-3,5-bis(dicyclohexylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Phenylthio-3,5-bis(dicyclohexylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Äthyl-3,5-bis(dibenzylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Phenyl-3,5-bis(dibenzylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-p-Anisidyl-3,5-bis(dibenzylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Phenylthio-3,5-bis(dibenzylamino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Äthyl-3,5-bis(1,2,3,4 tetrahydroisochinolino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

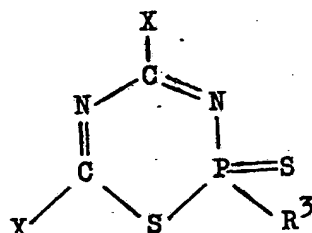
2-Phenyl-3,5-bis(1,2,3,4 tetrahydroisochinolino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Anisidyl-3,5-bis(1,2,3,4 tetrahydroisochinolino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion

2-Phenylthio-3,5-bis(1,2,3,4 tetrahydroisochinolino)-1,3,5,2-thiadiazaphosphorin-2-thion.

Patentansprüche:

1.) 1,3,5,2-Thiadiazaphosphorin-2-thione der Formel

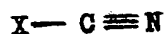


wobei
X für den Rest $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array}$ steht und wobei

R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Reste wie einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Aralkyl- oder aliphatischen Rest bedeuten, und wobei R^1 und R^2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom auch Bestandteil eines heterocyclischen Ringsystems sein können und

R^3 für einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Aralkyl- oder aliphatischen Rest sowie für einen Arylthio- oder Alkylthioest stehen kann.

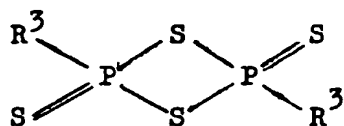
2.) Verfahren zur Herstellung von cyclischen phosphorhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanamide der Formel



wobei
X für den Rest $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array}$ steht und wobei

R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Reste wie einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Aralkyl- oder aliphatischen Rest bedeuten, und wobei R^1 und R^2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom auch Bestandteil eines heterocyclischen Ringsystems sein können,

mit einer Verbindung der Formel



worin

R^3 für einen gegebenenfalls substituierten Aryl-, Aralkyl- oder aliphatischen Rest sowie für einen Arylthio- oder Alkylthioest stehen kann,

im Temperaturbereich von etwa 0 - etwa 180°C umgesetzt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)